

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-334203

(43)公開日 平成6年(1994)12月2日

(51)Int.Cl.⁵

H01L 31/04

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

7376-4M

H01L 31/04

M

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全7頁)

(21)出願番号

特願平5-120125

(22)出願日

平成5年(1993)5月21日

(71)出願人

000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者

三村 敏彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者

高田 健司

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者

藤崎 達雄

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74)代理人

弁理士 福森 久夫

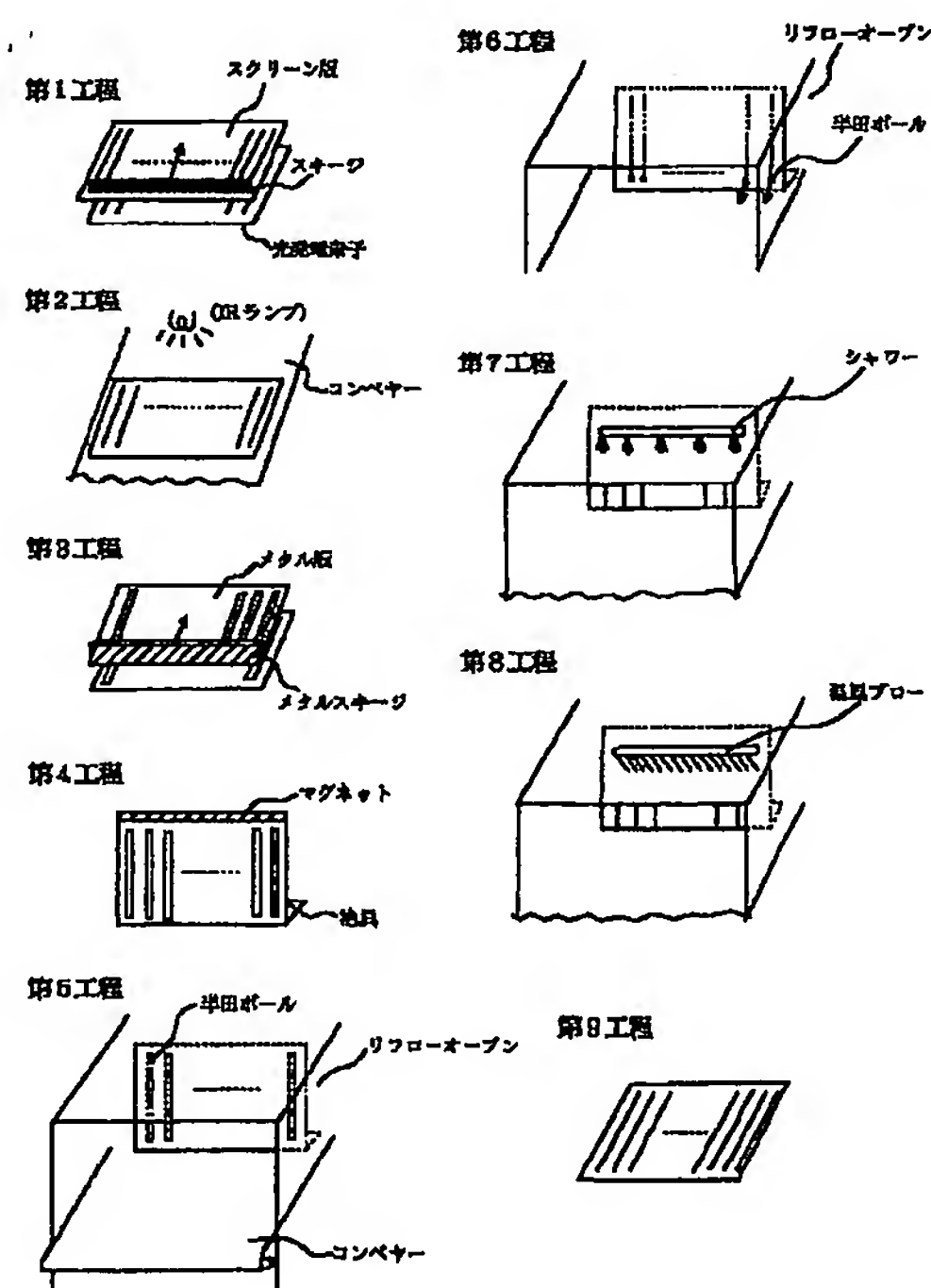
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光発電素子の形成方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、機械的強度が大きく、且つ低抵抗な集電電極を有する光発電素子を安定して形成できる光発電素子の形成方法を提供することを目的とする。

【構成】 光発電素子の電極形成面（光電変換層または透明導電層）に少なくとも2層以上の導電層からなる直線状集電電極を有する光発電素子の形成方法において、前記電極形成面に導電ペーストを用いて直線状パターンの第1の導電層を形成し、続いて該第1の導電層に対し濡れ性を有し且つ前記電極形成面に対しては濡れ性の無い低融点金属を用い、前記直線状パターンより幅広の第2の導電層を形成した後、前記直線状パターンの長手方向に傾斜を付けた状態で前記第2の導電層を加熱溶融して、均一形状の低融点金属層を形成することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 光発電素子の電極形成面（光電変換層または透明導電層）に少なくとも2層以上の導電層からなる直線状集電電極を有す光発電素子の形成方法において、前記電極形成面に導電ペーストを用いて直線状パターンの第1の導電層を形成し、続いて該第1の導電層に対し濡れ性を有し且つ前記電極形成面に対しては濡れ性の無い低融点金属を用い、前記直線状パターンより幅広の第2の導電層を形成した後、前記直線状パターンの長手方向に傾斜を付けた状態で前記第2の導電層を加熱溶融して、均一形状の低融点金属層を形成することを特徴とする光発電素子の形成方法。

【請求項2】 前記低融点金属からなる第2の導電層を形成する前または形成した後に、前記低融点金属に対し濡れ性を有す低抵抗金属を前記第1の導電層または第2の導電層上に配置することを特徴とする請求項1に記載の光発電素子の形成方法。

【請求項3】 前記第2の導電層を加熱溶融する際、前記直線状パターンの下端部にたまった溶融低融点金属を気体を吹き付けて除去することを特徴とする請求項1または2に記載の光発電素子の形成方法。

【請求項4】 前記第2の導電層を加熱溶融する際、前記直線状パターンの下端部にたまった溶融低融点金属を振動波を与えて除去することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の光発電素子の形成方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、光発電素子の形成方法に係わり、特に光発電素子の集電用電極の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】図6に、代表的な光発電素子であるアモルファス太陽電池の従来例を示す。図6において、受光面より、入射した光は、透明導電膜（ITO）602を通過し、アモルファスSi層603で光電変換される。光電変換されて発生した電荷は、前記ITOに集められるが、ITOは膜厚が70nmと薄い上に、体積抵抗率も $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ と金属等比べて高いため、直列抵抗は大きくなって変換効率は低下してしまう。そこで、効率よく電荷を集めるために、通常ITO上に低抵抗な集電電極が形成される。

【0003】アモルファス太陽電池は、例えば表面に反射層604を設けたステンレス605等の基板の上にシラン等の原料ガスをグロー放電等で分解してa-Si光電変換層を堆積し、更にその上に透明導電層602、集電電極601を形成して作製される。a-Siの堆積温度は通常300℃前後であり、a-Si堆積後に堆積温度よりも高い温度で処理するとa-Siの特性が劣化するという問題がある。そのため、アモルファス太陽電池の集電電極は、通常結晶系太陽電池で用いられる低抵抗

の焼結型導電ペーストを用いることはできず、ポリマー型導電ペーストを用い、これをステンシルスクリーン等を用いたスクリーン印刷によって電極パターンをITO上に転写し、熱風乾燥炉等により200℃ぐらいの低温で、20～30分硬化させる方法が一般に用いられる。ポリマー型導電ペーストには、一般的にポリエステル、ポリイミド、エポキシ、フェノール等の樹脂に湿式還元沈澱法等で作成した導電粒子（1～5μm）を3本ロールミル等で単分散させた導電ペーストが用いられる。

【0004】図6に示した集電電極はこのようにして形成されたものであり、線幅300μm、膜厚10μm程度のものが現在実用化されている。

【0005】ポリマー型導電ペーストの導電性は、樹脂中に分散された導電粒子の接触によって生じるものである。そのため、結晶系太陽電池でよく用いられる500℃～800℃の高温で、ガラスフリットを溶解させ導電粒子が溶着される焼結型導電ペーストと違い、その体積抵抗率は $3 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ と一桁高いため、集電電極の抵抗は大きくなって変換効率の抵抗損失は大きくなる傾向がある。

【0006】さらに、太陽電池の特性を向上させるためには、集電電極による遮光を低減することが必要である。このために集電電極の細線化を行うと、印刷むら等の増大により見かけ上の体積抵抗率はさらに悪くなる。例えば、線幅を300μmから100μmに細線化を行うと、その見かけの体積抵抗率は3倍から5倍と高くなってしまう。

【0007】このような問題を解決するために、本発明者は、このポリマー型導電ペーストの上に、より体積抵抗率の低い半田を肉盛りする検討を行った。集電電極の低抵抗化を図れると同時に半田のブリッジ性により印刷むらから生じる見かけ上の体積抵抗率の上昇を抑える効果がある。半田をポリマー型導電ペーストの上に均一にのせるには、230℃程度の溶融半田（Sn63%Pb37%）に浸漬する方法が有効である。これは、半田はITOには全く濡れず、かつ導電ペーストには濡れるという特徴を利用したものである。即ち、前記スクリーン印刷によって形成された集電電極面にスプレーフラクサー等により液状フラックスを塗布し、これを前記溶融半田に浸漬すると、導電ペーストのある集電電極上のみ半田層が形成される。

【0008】しかし、この方法では、ポリマー型導電ペースト上に薄い膜しか形成できず、十分に低抵抗な集電電極を形成することは難しいことが分かった。これは、溶融半田からひきあげる際に、溶融半田そのものの粘性が、ポリマー型導電ペースト上に残る半田量を制限してしまう結果であることが分かり、これを解決するために、本発明者は引き上げ工程の必要のない方法として、クリーム半田をポリマー型導電ペースト上に印刷しそれを溶融させる方法を提案した（平成4年特許願第273

973号)。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記方法には、図7に示すように、クリーム半田を用いて直線状の集電電極に厚盛りの半田層を形成しようとする、形成条件によっては飽和半田量を超えた半田が集電電極の1部に集結し、半田ボールが形成されるという問題が生じた。これは、一定の濡れ性を有する部材の一定面積上にのる半田量には限界があるために生じる現象であり、このため集電電極上に発生した半田ボールが集電電極そのものの機械強度を大幅に劣化させ、その後の太陽電池の被覆工程において、集電電極を破壊してしまうという問題がある。

【0010】以上の状況において、本発明は、上記半田ボールを除去し、機械的強度が大きく、且つ低抵抗な集電電極を有する光発電素子を安定して形成することができる光発電素子の形成方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の光発電素子の形成方法は、光発電素子の電極形成面(光電変換層または透明導電層)に少なくとも2層以上の導電層からなる直線状集電電極を有す光発電素子の形成方法において、前記電極形成面に導電ペーストを用いて直線状パターンの第1の導電層を形成し、続いて該第1の導電層に対し濡れ性を有し且つ前記電極形成面に対しては濡れ性の無い低融点金属を用い、前記直線状パターンより幅広の第2の導電層を形成した後、前記直線状パターンの長手方向に傾斜を付けた状態で前記第2の導電層を加熱溶融して、均一形状の低融点金属層を形成することを特徴とする。

【0012】更に、前記低融点金属からなる第2の導電層を形成する前または形成した後に、前記低融点金属に対し濡れ性を有す低抵抗金属を前記第1の導電層または第2の導電層上に配置することを特徴とする。

【0013】また、前記第2の導電層を加熱溶融する際、前記直線状パターンの下端部にたまった溶融低融点金属を気体を吹き付けて除去するか、あるいは振動波を与えて除去することが望ましい。

【0014】

【作用】ITO上に直線状に形成されたポリマー型導電ペースト(第1の導電層)よりも幅広のパターンで、例えばクリーム半田等低融点金属を含有するクリーム等を用いて第2の導電層を形成した後、直線状パターンの長手方向に傾斜をつけるように固定して加熱溶融することにより、パターンの上部で発生した溶融低融点金属の塊(以降、半田ボールという)は落下しながら、パターン上に多数存在する半田ボールを吸収して下部に落ちる。また、下端部で落下せずに残った半田ボールは、エアナイフ等圧力空気を吹き付けたり、あるいは振動波

を与えることにより取り除くことができる。その結果、半田ボールは一掃されて、均一形状の直線状集電電極を得ることができる。また、低融点金属は、ITOと濡れない材料が選択されるため、ITO上に低融点金属が残ることはない。

【0015】以上のように、本発明は、溶融時に電極上で発生する半田ボールを積極的に利用し、それを重力により直線状パターンに沿って動かすことで、導電ペースト上に飽和した低融点金属を取り除くことができる。このため、導電ペースト上に均一厚の厚盛りの低融点金属層を安定して形成することが可能になる。この結果、集電電極の抵抗に起因する変換効率の低下を抑えることができ、光発電素子の高効率化を達成できると共に、集電電極の機械的強度は向上して、光発電素子の信頼性向上、低コスト化を達成することができる。。

【0016】なお、本発明において、第1の導電層となる導電ペーストの種類及び第2の導電層を形成する低融点金属の種類は特に限定されるものではない。導電ペーストとしては、電極形成面と接着性が高く、低融点金属に対し濡れ性の良いものであればよい。具体的には、例えば銀ペースト、銅ペースト、ニッケルペースト、金ペースト、錫ペースト、パラジウムペースト、鉛ペースト及び上記材料を合金化、メッキ、傾斜分散させたポリマー型導電ペーストが挙げられる。また、これらポリマー型導電ペーストの他に、光発電素子の特性を大きく損なわない温度範囲で焼結可能なものであれば、焼結型ペーストを用いても良い。低融点金属は第1の導電層及び低抵抗金属よりも低融点のものであり、半田が好適に用いられ、半田においても、いわゆるSn-Pb系に限らず、Sn基系やIn基系およびPb基等の半田についても使用できることは言うまでもない。

【0017】更に、集電電極の構造も低融点金属層と導電ペースト層から成るものに限らない。例えば、導電ペースト層、低融点金属層の他に、銅、ニッケル等の低抵抗金属層を有するものについても使用できる。これにより、集電電極の一層の低抵抗化が図られ、より高い変換効率を有する光発電素子を得ることができる。

【0018】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されることはない。

【0019】(実施例1)図1は、本発明における集電電極の形成プロセスを示す概略図である。以下、工程順に太陽電池の形成方法を説明する。なお、太陽電池の電極形成面(ITO)までの作製方法は、公知の方法が用いられる。

【0020】第1工程:スクリーン印刷による導電ペーストの印刷
ステンレス紗30 μ m線径、300メッシュ、乳剤厚10 μ mのスクリーン版を用い、スクリーン印刷機によ

り、太陽電池のITO面上に、線幅 $200\mu\text{m}$ 、膜厚 $20\mu\text{m}$ の直線状パターンのポリマー型Agメッキ銅ペーストを転写した。

【0021】第2工程：IR加熱炉によるキュア
 $200^{\circ}\text{C}\pm 20^{\circ}\text{C}$ に調整されたIR加熱炉により、5分間の加熱を行った。なお、基材の予備加熱には、ホットプレートを用い1分の昇温を行った。

【0022】第3工程：メタル版印刷によるクリーム半田の印刷

膜厚 $100\mu\text{m}$ のメタル版を用い、前記直線状パターンとのアライメントを行ったのち、同じくスクリーン印刷機で導電ペースト上に線幅 $1000\mu\text{m}$ の直線状パターンをクリーム半田で印刷した。クリーム半田は、Sn63%Pb37%のものを用いた。また、配合されるフラックスは、水洗浄型のものを使用した。

【0023】第4工程：太陽電池のたておき（治具への固定）

前記印刷により形成した直線状パターンに対して前記直線状パターンの長手方向に傾斜をつけて太陽電池を立てかけ、マグネット等により治具に固定した。

【0024】第5工程：リフローによる加熱溶融
第4工程で固定した太陽電池を治具ごと $250^{\circ}\text{C}\pm 10^{\circ}\text{C}$ に調整されたリフローオーブンに投入し、クリーム半田を加熱溶融させた。リフロー内の温風は、太陽電池に印刷されたクリーム半田のまず最下部近くを溶融させ、順次上側のクリーム半田を溶融させて半田ボールを発生させる。最上部の半田ボールは、自身の重量により導電ペーストの印刷パターンに沿って落下し、途中発生している半田ボールを吸収し、さらに巨大化して印刷パターンの最下端部に集結する。なお、この時の落下速度は、印刷パターンと固定治具の傾きで調整することができる。また、この溶融時の半田の流動性は高いことが望ましく、そのためには、溶融温度は 230°C 以上であることが望ましい。

【0025】第6工程：振動による端部半田ボールの排除

溶融後、印刷パターンの下部端部に集結した溶融半田ボールを取り除くため、治具に対してバイブレーター等で振動波を送り、振動で半田ボールをはじき飛ばした。

【0026】第7工程：シャワー水洗によるフラックスの洗浄

クリーム半田に含まれているフラックスを洗浄するために、イオン交換樹脂により、余分なイオンを取り除いた純水を用いたシャワー室に太陽電池を治具ごと搬入した。なお、本実施例の洗浄水流量は、 $10\text{リットル}/分$ とした。

【0027】第8工程：温風ブローによる乾燥
約 80°C の温風を太陽電池の電極面に5分程度あて、太陽電池に付着している純水を乾燥させた。

【0028】第9工程：治具の取り外し

太陽電池を治具より取り外し、治具は再び第4工程で再利用する。

【0029】以上の手順により形成した集電電極には、半田ボールはなく、幅 $200\mu\text{m}$ 、厚さ $80\mu\text{m}$ の均一形状の集電電極が得られた。また、曲げ試験を行ったところ、従来の太陽電池に比べ機械的強度が強いことが分かった。

【0030】（実施例2）以下に本発明による第2の実施例を説明する。

【0031】図2、3は、本発明における集電電極の形成プロセスを示す概略図である。以下、各工程について補足説明する。

【0032】第1工程：スクリーン印刷による導電ペーストの印刷

ステンレス紗 $30\mu\text{m}$ 線径、 300 メッシュ、乳剤厚 $10\mu\text{m}$ のスクリーン版を用い、スクリーン印刷機により、太陽電池のITO面上に線幅 $200\mu\text{m}$ 、膜厚 $30\mu\text{m}$ の直線状パターンのポリマー型銀傾斜分散銅ペースト（旭化成製6593）を転写した。

【0033】第2工程：IR加熱炉によるキュア
 $200^{\circ}\text{C}\pm 20^{\circ}\text{C}$ に調整されたIR加熱炉により、5分間の加熱を行った。なお、基材の予備加熱には、ホットプレートを用い1分の昇温を行った。

【0034】第3工程：スクリーン印刷によるクリーム半田の印刷

ステンレス紗 $50\mu\text{m}$ 線径、 80 メッシュ、乳剤厚 $30\mu\text{m}$ のスクリーン版を用い、前記パターンとのアライメントを行ったのち、同じくスクリーン印刷機で導電ペースト上に線幅 $1000\mu\text{m}$ の直線状パターンをクリーム半田で印刷した。クリーム半田は、Sn63%Pb37%のものを用いた。また、配合されるフラックスは、無ハロゲンの水洗浄型のものを使用した。

【0035】第4工程：コンベヤーオーブンによる加熱溶融

図3に示される2本のレールを有するコンベヤーオーブンに、前記レールと直線状電極パターンが交差するように、太陽電池をコンベヤーに固定した。コンベヤーの2本のレールは、太陽電池をマグネット等で吸着する仕組みになっており、更に加熱部においては直線状パターンが傾斜する構造になっている。この加熱部でクリーム半田は加熱溶融させられる。レールの下段側にはホットプレートがあり、太陽電池に印刷されたクリーム半田はホットプレート近くから溶融を始め、順次上側のクリーム半田を溶融させて半田ボールを発生させる。最上部の半田ボールは、自身の重量により導電ペーストの印刷パターンに沿って落下し、途中で発生した半田ボールを吸収し、さらに巨大化して印刷パターンの最下端部に集結する。なお、この時の落下速度は、2本のレールの落差で調整することができる。また、加熱溶融時、半田の流動性は高いことが望ましく、そのためには、溶融温度は2

30℃以上であることが望ましい。

【0036】第5工程：エアナイフによる端部半田ボールの排除

溶融後、印刷パターン下部に集結した溶融半田ボールを取り除くため、真上から真下に強力な熱風流を発生させ、その空気圧によって、半田ボールをはじき飛ばした。

【0037】第6工程：シャワー水洗によるフラックスの洗浄

クリーム半田に含まれているフラックスを洗浄するために、イオン交換樹脂により、余分なイオンを取り除いた純水を用いたシャワー室に太陽電池をコンベヤーで搬入した。

【0038】第7工程：温風ブローによる乾燥

約80℃の温風を太陽電池の電極面に5分程度あて、太陽電池を付着している純水を乾燥した。

【0039】以上の工程により、実施例1と同様に、均一形状で厚盛りの集電電極が得られた。

【0040】また、本実施例によれば、コンベヤー自身により、落差を発生させるために、太陽電池の固定に治具を必要としない。そのため、実施例1に対して、工程をより短縮できる。

【0041】（実施例3）本実施例では、図4に示すように、導電ペースト層、半田層、金属層からなる集電電極を形成した。図5は、本実施例の工程を示す概略図であり、以下各工程について説明する。

【0042】第1工程：スクリーン印刷による導電ペーストの印刷

ステンレス紗30μm線径、300メッシュ、乳剤厚10μmのスクリーン版を用い、スクリーン印刷機により、太陽電池のITO面上に線幅150μm、膜厚20μmの直線状パターンのポリマー型ニッケルペーストを転写した。

【0043】第2工程：IR加熱炉によるキュア
200℃±20℃に調整されたIR加熱炉により、5分間の加熱を行った。なお、基材の予備加熱には、ホットプレートを用い、1分の昇温を行った。

【0044】第3工程：メタル版印刷によるクリーム半田の印刷

膜厚100μmのメタル版を用い、前記パターンとのアライメントを行ったのち、同じくスクリーン印刷機で導電ペースト上に線幅1000μmの直線状パターンをクリーム半田で印刷した。クリーム半田にはSn63%Pb37、フラックスはハロゲン含有率0.2%の水洗浄型のものを用いた。

【0045】第4工程：太陽電池の治具への固定
図5に示す多数の溝を有する治具に、溝と電極パターンのアライメントをとって、太陽電池を固定した。

【0046】第5工程：銅ワイヤーの布線
多数の溝にそって、線径100μmの銅ワイヤーを電極

パターン上に布線し、接着剤を用いて治具にワイヤーを仮固定した。

【0047】第6工程：コンベヤーオープンによる加熱溶融

図3に示される2本のレールを有するコンベヤーオープンに対して、前記レールと直線状電極パターンが交差するように、太陽電池を治具ごとコンベヤーに固定する。コンベヤーの2本のレールは、治具をマグネット等で吸着する仕組みになっており、更に加熱部において落差をもうけた。ここで、クリーム半田は、加熱溶融させられる。レールの下段側にはホットプレートがあり、太陽電池に印刷されたクリーム半田はホットプレート近くから溶融を始め、順次上側のクリーム半田を溶融させて半田ボールを発生させる。最上部の半田ボールは、自身の重量により導電ペーストの印刷パターンに沿って落下し、途中で発生した半田ボールを吸収し、さらに巨大化して印刷パターンの最下端部に集結する。なお、この時の落下速度は、2本のレールの落差で調整することができる。また、加熱溶融時、半田の流動性は高いことが望ましく、そのためには、溶融温度は230℃以上であることが望ましい。

【0048】第7工程：エアナイフによる端部半田ボールの排除

溶融後、印刷パターンの端部に集結した溶融半田ボールを取り除くため、真上から真下に強力な熱風流を発生させ、その空気圧によって、半田ボールをはじき飛ばした。

【0049】第8工程：シャワー水洗によるフラックスの洗浄

クリーム半田に含まれているフラックスを洗浄するために、イオン交換樹脂により、余分なイオンを取り除いた純水を用いたシャワー室に太陽電池をコンベヤーで搬入した。

【0050】第9工程：温風ブローによる乾燥
約80℃の温風を太陽電池の電極面に5分程度あて、太陽電池に付着している純水を乾燥した。

【0051】第10工程：ワイヤーのカット及び治具の取り外し

太陽電池の両端部でワイヤーを切断し、太陽電池を治具から取り外す。取り外された治具は、接着剤を除去後第4工程で再利用される。

【0052】以上により作製された集電電極は、実施例1及び2と同様に均一形状であり、また、抵抗値は実施例1及び2に比べ更に小さくなった。

【0053】本実施例により、半田層の上に更に低抵抗な金属層を設けることができるため、さらに集電電極の低抵抗化が達成でき、光発電素子の更なる高効率化を図ることができる。

【0054】

【発明の効果】以上述べたように、本発明により、均

一、微細、低抵抗、及び機械強度の高い集電電極を安定して形成することが可能になる。その結果、高変換効率、低コスト化、高信頼性の光発電素子を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による第1の実施例を示す概略図である。

【図2】本発明による第2の実施例を示す概略図である。

【図3】第2の実施例に用いるコンベヤーオープンを示す概略図である。

【図4】導電ペースト層と半田層、及び金属層からなる集電電極を有するアモルファス太陽電池の切断断面図である。

【図5】本発明による第3の実施例を示す概略図であ

る。

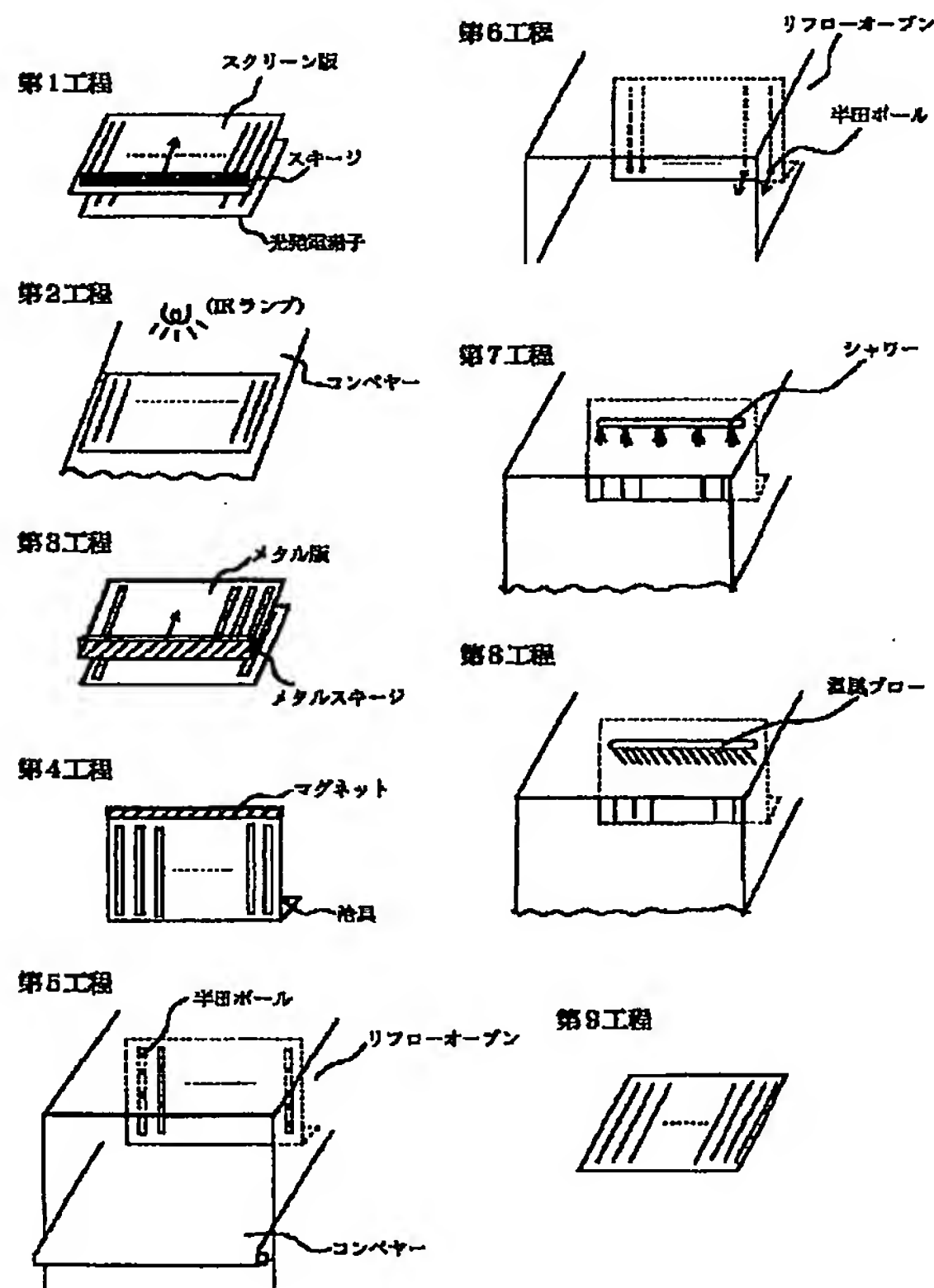
【図6】従来のアモルファス太陽電池を示す切断断面図である。

【図7】導電ペースト層と半田層からなる集電電極を有するアモルファス太陽電池の切断断面図である。

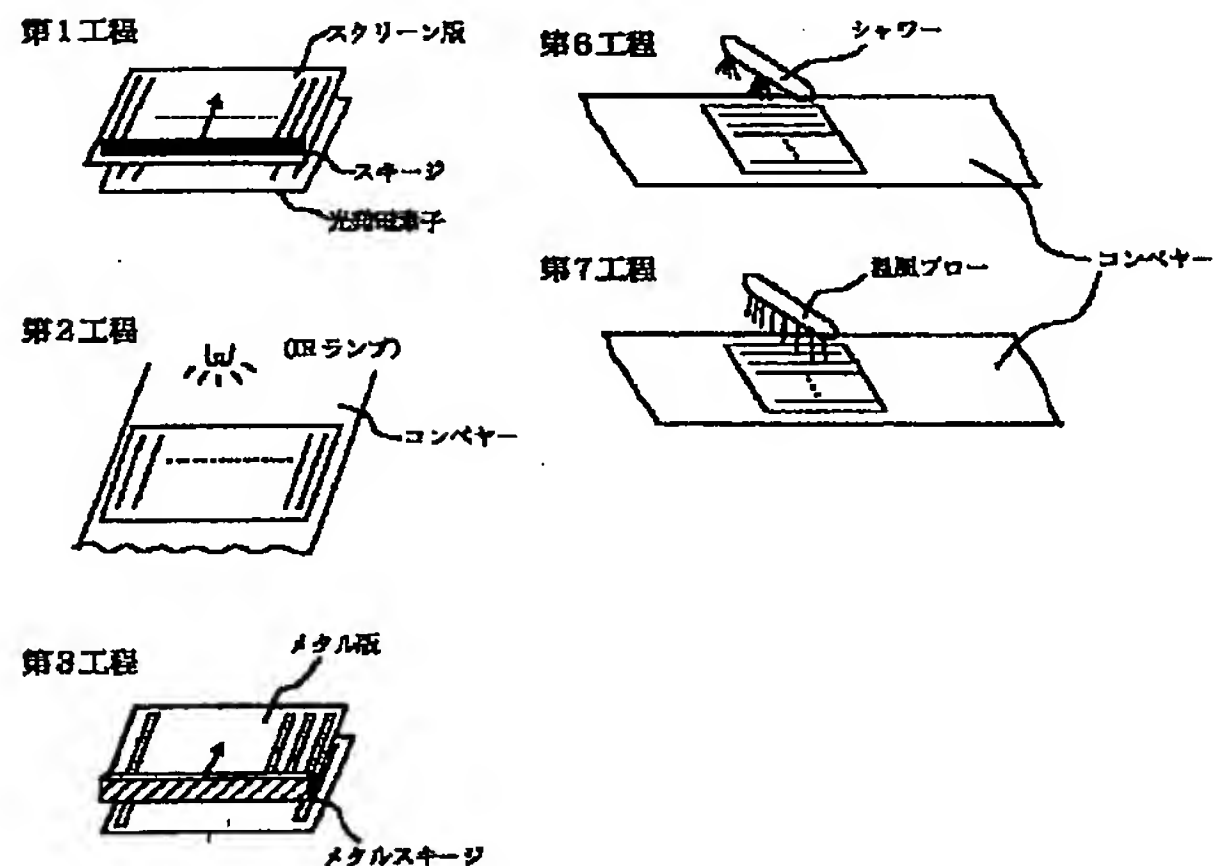
【符号の説明】

- 401、701 半田層、
- 402、702 導電ペースト層、
- 403 金属層、
- 404、602、704 透明導電膜、
- 601 集電電極、
- 603 アモルファスシリコン層、
- 604 反射層、
- 605 ステンレス板（基材）、
- 703 半田ボール。

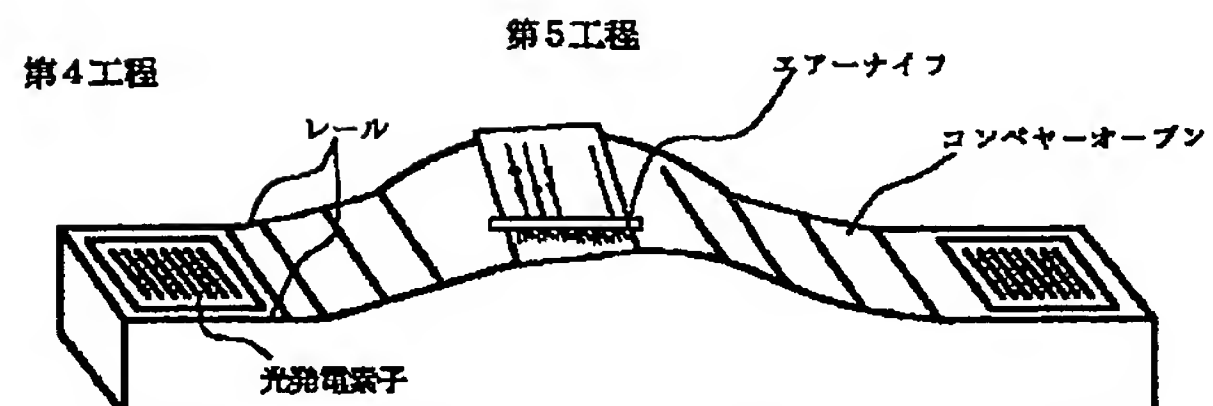
【図1】



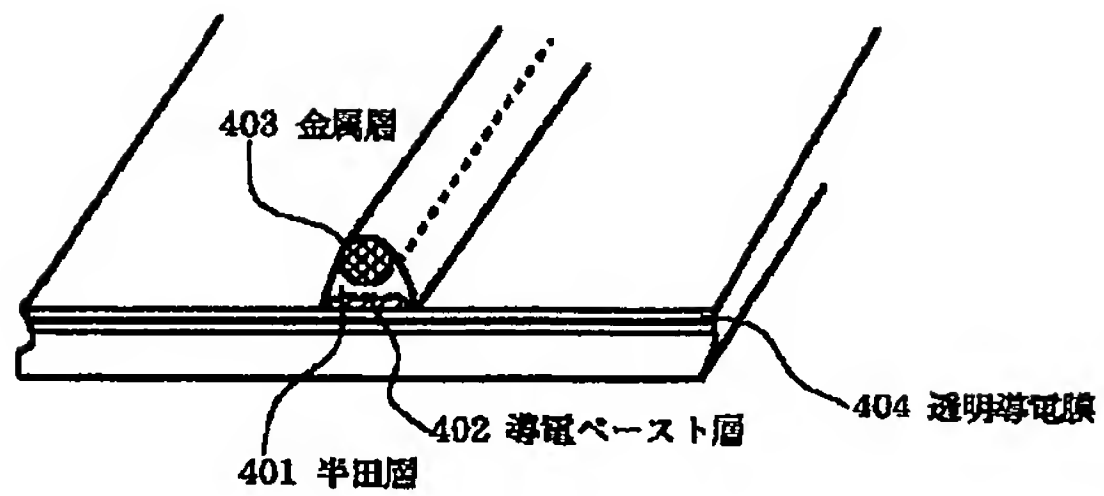
【図2】



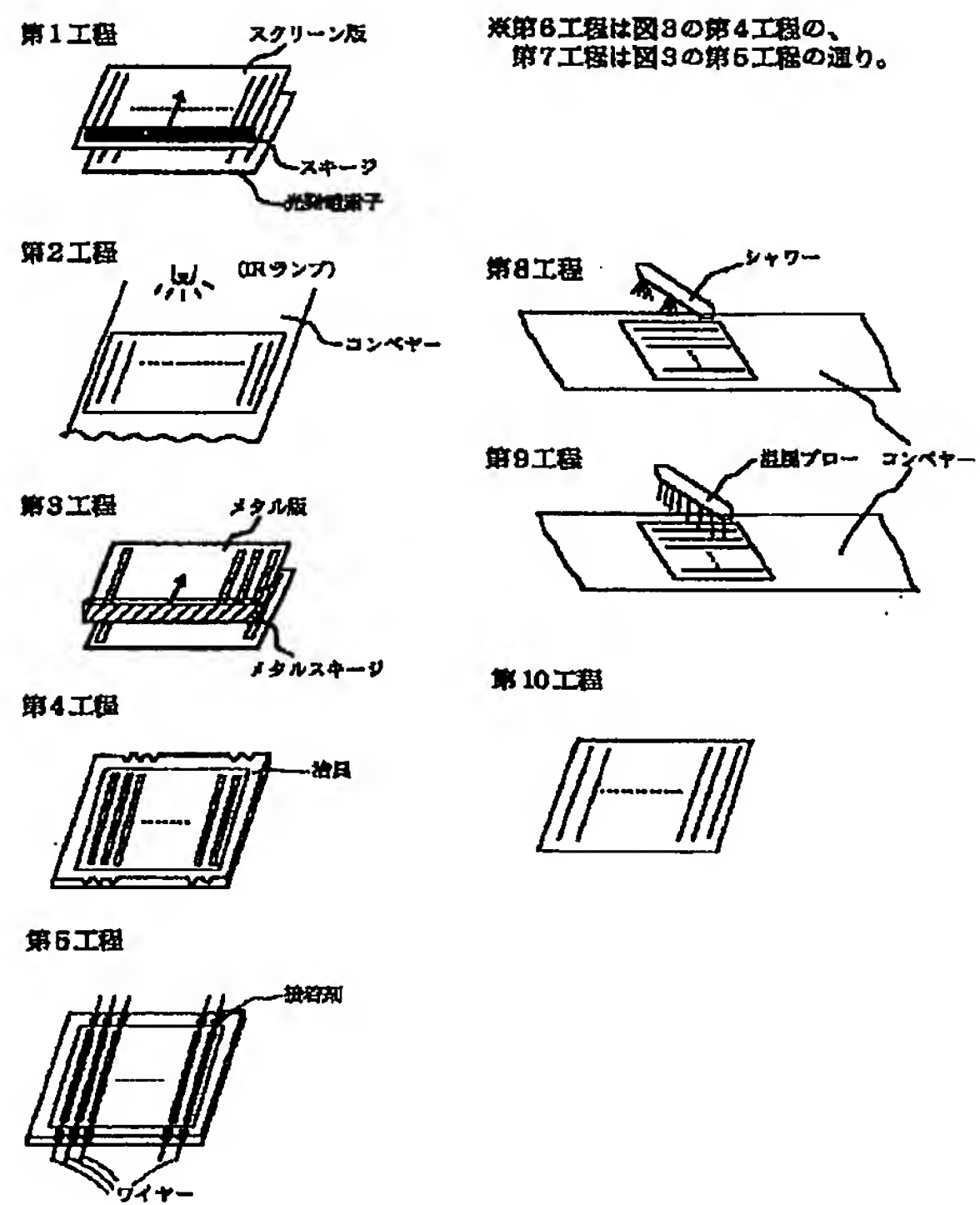
【図3】



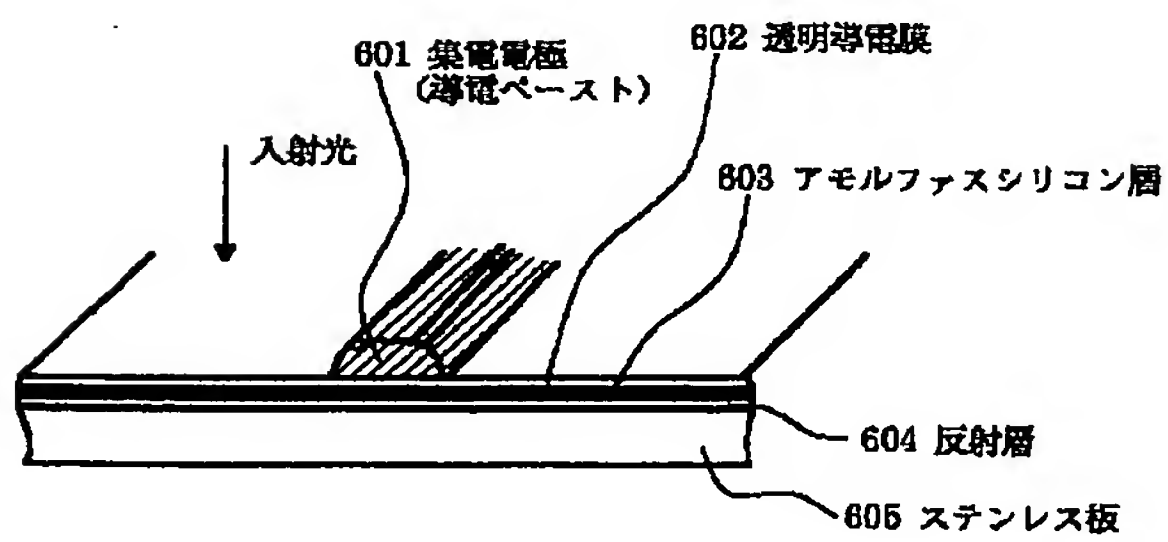
【図4】



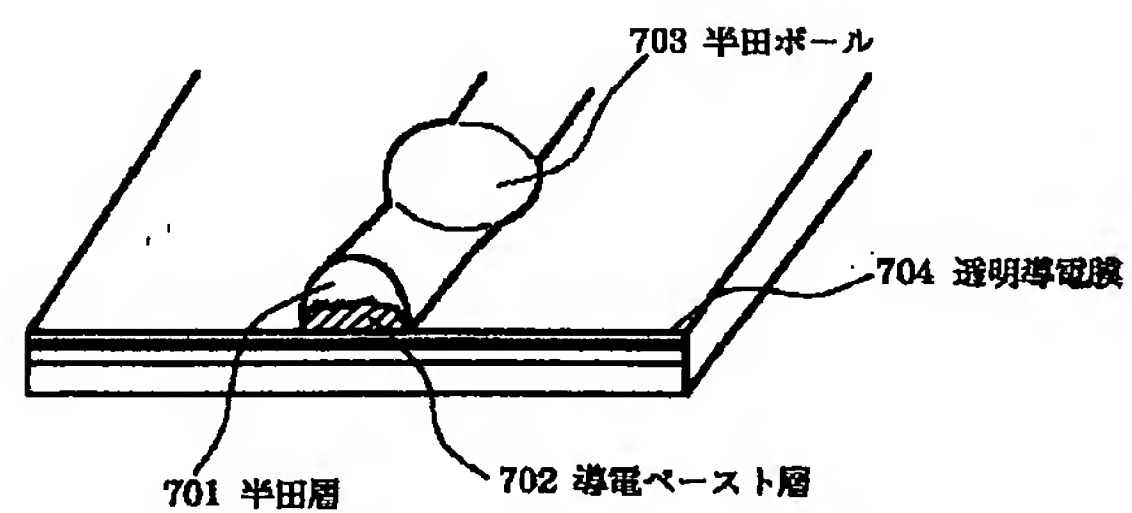
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 都築 幸司
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内